



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-158860

(43)公開日 平成10年(1998)6月16日

(51) Int.Cl.^{*}
C 23 C 28/04
14/08
24/08
28/00
// C 23 C 16/40

識別記号

F I
C 23 C 28/04
14/08 N
24/08 C
28/00
16/40

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全4頁)

(21)出願番号

特願平8-324020

(22)出願日

平成8年(1996)12月4日

(71)出願人 000229597
日本パーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋1丁目15番1号
(72)発明者 須田 新
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
パーカライジング株式会社内
(72)発明者 林 洋樹
東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本
パーカライジング株式会社内
(72)発明者 辻川 茂男
千葉県千葉市花見川2-13-404
(74)代理人 弁理士 村井 卓雄

(54)【発明の名称】耐食性に優れた表面処理鋼材

(57)【要約】

【課題】皮膜の光学的性質を利用して鋼材の耐食性を向上させる。

【解決手段】鋼材の表面に、下層として酸化亜鉛を皮膜固形分中12~100重量%含有する第1の皮膜層を形成し、その上に酸化チタンを15~100重量%含有する第2の皮膜層を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼材の表面に、下層として酸化亜鉛を皮膜固形分中12～100重量%含有する第1の皮膜層を有し、その上に酸化チタンを15～100重量%含有する第2の皮膜層を有することを特徴とする耐食性に優れた表面処理鋼材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐食性に優れた表面処理鋼材の表面処理方法に関するものであり、より詳しく述べるならば、鋼材の表面に下層として酸化亜鉛を含有する第1の皮膜層を有し、その上層に酸化チタンを含有する第2の皮膜層を有し、耐食性に優れた鋼材に関するものである。本発明は、建築材料、構造材料用などに用いられる表面処理鋼材に関するものであって、より詳しく述べるならば鋼材の表面への光照射により、酸化チタンと酸化亜鉛の光半導体作用を發揮させて、鋼材の耐食性を飛躍的に向上させる表面処理鋼材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 酸化チタンを鋼材など金属の防食に適用する技術は、現在までほとんどなく、僅かに次の2つがあげられる。第1に、「材料と環境」第44巻、p. 539、1995年に記載された、炭素鋼を500°C以上に加熱し不特定な酸化皮膜を形成させ、上層にゾルゲル法で酸化チタンを形成させ、電気化学的な方法により耐食性が向上することを確認したものである。また第2は、特開平06-010153号公報に開示された、ステンレス鋼からなる基材の表面に、チタン含有量に換算して $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上のチタン酸化物を含有する皮膜層を形成して、光照射下において高い耐食性を有するステンレス鋼板を提供するというものである。しかしながら、第1の従来技術は、炭素鋼を高温で加熱焼成して酸化鉄皮膜層を形成しているため、酸化鉄皮膜層の形成効率が極端に悪いこと、並びに酸化鉄皮膜層の組成中に $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ が少ないために、耐食性が十分ではない。また、第2の従来技術は、防食効果が得られるのは、実際にはステンレス鋼材のみに限定されており、他の材料には適用できなかった。また、酸化チタンのみの1層構造であることから、防食効果が低いという問題点を有していた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、従来技術の抱える問題点を解決し、ステンレス鋼以外であってもすぐれた耐食性を有する表面処理鋼材を提供すること目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題点を解決するための手段について鋭意検討した結果、表面に酸化チタンを含有する皮膜を形成させた鋼材の特性

を調べる過程において、鋼材表面に酸化亜鉛を含有する酸化物皮膜層を下層として形成させた後に、酸化チタンを含有する皮膜を上層として形成させた2層構造皮膜に、光を照射すると、該鋼材の耐食性が飛躍的に向上することを新たに見い出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 すなわち本発明の表面処理鋼材は、鋼材の表面に、下層として酸化亜鉛を皮膜固形分中12～100重量%含有する第1の皮膜層を有し、その上に酸化チタンを15～100重量%含有する第2の皮膜層を有することを特徴とするものである。

【0006】 以下に本発明の内容を詳しく説明する。本発明では、鋼材の表面下層として、酸化亜鉛を皮膜固形分中12～100重量%含有する第1の皮膜を形成することが必要である。鋼材の表面に下層として形成される皮膜もしくは塗膜中の固形分に対して酸化亜鉛の含有量が12重量%未満であると、防食性の向上効果が低いので、酸化亜鉛の含有量は12重量%以上が必要である。防食性の効果を最大に引き出すには酸化亜鉛の含有量は100重量%であることが最も好ましい。

【0007】 本発明の下層の酸化亜鉛を12～100重量%含有する下層皮膜の形成方法については特に制限はない。例えば、電解法により酸化亜鉛を鋼材表面に付着させても良いし、亜鉛めっき鋼材に酸化処理、あるいは電解処理を行って亜鉛表面の一部又は全部を酸化させることも可能である。また、酸化亜鉛を12～100重量%含有させる方法であれば、酸化亜鉛を顔料として含有する有機樹脂あるいは無機バインダー塗料などを塗布して下層皮膜を形成させても構わない。

【0008】 次に、本発明の第2層目の皮膜層において酸化チタンの含有量が15重量%未満であると、防食性の向上効果が低くなるので好ましくなく、防食性の向上効果を最大に引き出すには100重量%が最も好ましい。さらに TiO_2 の量は鋼板表面積当たり $0.2\text{g}/\text{m}^2$ の範囲において優れた防食性が達成される。

【0009】 次に、上層の酸化チタン含有皮膜の形成方法については、特定するものではなく、例えばPVD法やCVD法などいかなる方法によるものでも良い。またチタン酸化物の粉末を含有する有機あるいは無機の樹脂塗料や、チタン酸化物ゾルを塗布乾燥しても良い。

【0010】 本発明が対象とする鋼材としては特に限定ではなく、炭素鋼、ステンレス鋼の他に、亜鉛めっき、亜鉛合金めっき鋼などのめっき鋼材などに対しても有効である。本発明により処理されたステンレス鋼は直接酸化チタン系被膜を形成したものよりも防食性が一層向上する。さらに本発明は銅、アルミニウム、チタン、マグネシウムなどの金属にも適用できる。

【0011】 本発明の防食表面処理鋼材は、光の照射後にその防食性が向上するが、特に波長が400nm以下の紫外線を多く含む500ルクス以上の照射時において耐食性の向上効果をもたらすものである。

【0012】

【作用】本発明による表面処理鋼材の耐食性が格段に向上的なのは、酸化亜鉛と酸化チタンのn型半導体電極としての光電気化学的性質をもつことによるものと考えられる。すなわち、酸化亜鉛と酸化チタンは光照射を受けると光電気化学的性質により、素材の鋼材がカソード、チタン酸化物（例えば TiO_2 ）や酸化亜鉛（例えば ZnO ）がアノードになり、鋼材をカソード防食することにより、耐食性を向上させるのである。さらに、この際のアノード反応はチタン酸化物などの表面で起こる、 $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ で示される水の電気分解反応であるために、酸化亜鉛又はチタン酸化物は全く消費されず、劣化しない。このことから本発明による効果は光の存在下で半永久的に持続する。また、この光電気化学反応は、一時的に光が照射された後であれば、記憶効果により、光照射の無い暗い環境でも起こるので、カソード防食能が維持される。これらの作用は、各々単独膜として使用するよりも、酸化亜鉛皮膜（下層）と酸化チタン皮膜（上層）との二者の組合せにより防食性能が向上し、さらに、下層の酸化亜鉛含有量を12～100%、（上層）の酸化チタンを15～100重量%含有させた二層皮膜構造とすることにより、その防食作用が著しく向上することを見出した。

【0013】

【実施例】本発明をより詳しく説明するために、実施例を比較例とともに挙げて具体的に説明する。さらに、その耐食性の評価結果を表1に示す。

【0014】実施例1

縦15cm、横7cm、厚さ0.16cmサイズの自動車用冷延鋼板を、第1層の下層として、試薬の酸化亜鉛を、溶剤系エボキシ樹脂の固形分に対し、25重量%添加した塗料を塗布後、100°Cで乾燥し乾燥膜厚で1μmとした。次に、上層として、日本バーカライジング製の酸化チタンゾル（酸化チタン含有量99%）を塗布後に180°Cで乾燥し乾燥膜厚で1μmとした。従って上層と下層の合計で2μmの膜厚となる。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

【0015】実施例2

縦15cm、横7cm、厚さ0.16cmサイズの自動車用冷延鋼板を、第1層の下層として、試薬の酸化亜鉛を、溶剤系エボキシ樹脂の固形分に対し、85重量%添加した塗料を塗布後、100°Cで乾燥し乾燥膜厚で1μmとした。次に、上層として、石原産業（株）社製の酸化チタン顔料を溶剤系エボキシ樹脂の固形分に対し、70重量%添加した塗料を塗布後、180°Cで乾燥し乾燥膜厚で1μmとした（合計22μm）。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

【0016】実施例3

縦15cm、横7cm、厚さ0.07cmサイズの電気亜鉛めっき鋼板を、0.1MNaOH水溶液中で12.5V、20分間印加しアノード酸化処理を行うことにより酸化亜鉛皮膜を下層皮膜として析出させた。次に、上層として、日本バーカライジング製の酸化チタンゾル（酸化チタン含有量99%）を塗布後に180°Cで乾燥し乾燥膜厚で1μmとした。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

10 【0017】実施例4

縦15cm、横7cm、厚さ0.07cmサイズの電気亜鉛めっき鋼板を、0.1MNaOH水溶液中で12.5V、20分間印加しアノード酸化処理を行うことにより酸化亜鉛皮膜を下層皮膜として析出させた。次に、上層として、石原産業（株）社製の酸化チタン顔料を溶剤系エボキシ樹脂の固形分に対し、25重量%添加した塗料を塗布後、180°Cで乾燥し乾燥膜厚で1μmとした。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

20 【0018】比較例1

縦15cm、横7cm、厚さ0.16cmサイズの自動車用冷延鋼板を、第1層の下層として、試薬の酸化亜鉛を、溶剤系エボキシ樹脂の固形分に対し、5重量%添加した塗料を塗布後、100°Cで乾燥し乾燥膜厚で1μmとした。次に、上層として、日本バーカライジング製の酸化チタンゾル（酸化チタン含有量99%）を塗布後に180°Cで乾燥し乾燥膜厚で1μmとした。従って上層と下層の合計で2μmの膜厚となる。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

30 【0019】比較例2

縦15cm、横7cm、厚さ0.16cmサイズの自動車用冷延鋼板を、第1層の下層として、試薬の酸化亜鉛を、溶剤系エボキシ樹脂の固形分に対し、85重量%添加した塗料を塗布後、100°Cで乾燥し乾燥膜厚で1μmとした。次に、上層として、石原産業（株）社製の酸化チタン顔料を溶剤系エボキシ樹脂の固形分に対し、5重量%添加した塗料を塗布後、180°Cで乾燥し乾燥膜厚で1μmとした。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

40 【0020】比較例3

縦15cm、横7cm、厚さ0.07cmサイズの電気亜鉛めっき鋼板を、0.1MNaOH水溶液中で12.5V、20分間印加しアノード酸化処理を行うことによりZnO皮膜を析出させた。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

50 【0021】比較例4

縦15cm、横7cm、厚さ0.07cmサイズの電気亜鉛めっき鋼板に、石原産業（株）社製の酸化チタン顔

表面処理鋼材を用いた実施例1～4については腐食が僅かであるが、本発明の範囲外である比較例1～4は腐食面積が大きいことがわかる。

【0024】

【発明の効果】従来、重防食用塗料を厚く塗装していた鋼材などに対して本発明を適用することにより、塗料の使用量を大幅に減らすことが可能になった。

5
料を溶剤系エポキシ樹脂の固形分に対し、70重量%添加した塗料を塗布後、180°Cで乾燥し乾燥膜厚で1μmとした。この試片を神奈川県平塚市の工業地帯に1年間屋外曝露試験に供し、腐食外観を観察した。

【0022】

【表1】

屋外曝露試験結果

	外観
実施例 1	表面積で10%が腐食
実施例 2	表面積で20%が腐食
実施例 3	表面積で5%が腐食
実施例 4	表面積で10%が腐食
比較例 1	表面積で55%が腐食
比較例 2	表面積で70%が腐食
比較例 3	表面積で100%が腐食
比較例 4	表面積で100%が腐食

【0023】表1の結果から明らかなように、本発明の